

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application: 5-245871

(43) Date of Publication of Application: September 24, 1993

(54) [Title of the Invention]

**PRODUCTION METHOD OF METAL MATERIAL HAVING
FLUORORESIN COATING LAYER**

(57) [Abstract]

[Constitution] A metal material surface-treated by an electrolytic etching to an extent such that an average surface roughness Rz at 10 points is 10 μm or more is preheated, and the surface thereof is coated with a fluororesin by injection molding.

[Advantage] A fluororesin can be applied to a metal material with good close contact properties using an injection molding method capable of molding with good dimensional precision.

[Claims]

1. A production method of a metal material having a fluororesin coating layer, characterized by preheating a metal material surface-treated by an electrolytic etching to an extent such that an average surface roughness Rz at 10 points is 10 μm or more, and coating the surface of the metal material with a fluororesin by injection molding.

2. The production method as claimed in claim 1, wherein a surface

temperature of the preheated metal material is that difference to a melting point of the fluororesin is within 100°C.

[0013]

[Example]

[Example 1]

One side of a 99 % purity aluminum plate (average irregularity depth at 10 points, R_z , =5 μm) was sandblasted to R_z of from 7 to 10 μm and an irregularity cycle of from 10 to 20 μm . Thereafter, the non-sandblasted side of the aluminum plate was masked with a vinyl chloride resin plate, and the sandblasted surface was subjected to an electrolytic etching treatment. The electrolytic etching treatment was conducted at a temperature of 40°C and a current density of 4 A/dm² using a 3% sodium chloride aqueous solution. The etched layer was washed with water, and dried to obtain a surface-treated metal material. This material had R_z of from 20 to 22 μm .

[0014]

It was attempted to coat the metal material with ETFE containing 20 % carbon fibers (AFLON COP, grade 5020, melting point 270°C, a product of Asahi Glass Co.).

[0015]

The surface-treated metal material was preheated to 230°C in a drying furnace, and was quickly set to a mold having a temperature of 220°C. After setting, after confirming that the temperature of the metal material was 220°C, the resin obtained above was applied to the metal material in a thickness of 0.5 mm by injection molding at an injection nozzle temperature of 330°C.

[0016]

As a result of examining a bonding force between the metal material and the resin with a 180° peel test, it was found to be 4 kgf or more per 1 cm width, and resin breakage, not interlaminar peeling, was observed.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-245871

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 29 C 45/14		7344-4F		
B 32 B 15/08	102 B	7148-4F		
// C 25 F 3/02		B 8414-4K		
B 29 K 27:12				
105:22				

審査請求 未請求 請求項の数2(全3頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-82796	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成4年(1992)3月4日	(72)発明者	有賀 広志 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番2号 旭硝子株式会社玉川分室内
		(72)発明者	田野中 裕二 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番2号 旭硝子株式会社玉川分室内
		(72)発明者	畠山 義博 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番2号 旭硝子株式会社玉川分室内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 フッ素樹脂被覆層を有する金属材料の製造方法

(57)【要約】

【構成】電解エッチングにより10点平均表面粗さRzを10μm以上に表面処理された金属材料を予熱し、その表面に射出成形によりフッ素樹脂を被覆する。

【効果】寸法精度よく成形できる射出成形法を用いて、フッ素樹脂を密着力良く金属材料に被覆することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】電解エッティングにより10点平均表面粗さRzを10μm以上に表面処理された金属材料を予熱し、その表面に射出成形によりフッ素樹脂を被覆することを特徴とするフッ素樹脂被覆層を有する金属材料の製造方法。

【請求項2】予熱された金属材料の表面温度が、フッ素樹脂の融点との差が100°C以内である、請求項1の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、摺動性、耐薬品性、絶縁性に優れたフッ素樹脂を表面層に有する金属材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、金属表面をフッ素樹脂で被覆する方法として、凹凸をつけた金属塊にフッ素樹脂粉末を静電粉体塗装し、樹脂の融点以上の温度で焼成する方法、金属塊を予熱しておき、高温を維持したままその塊にフッ素樹脂粉末を徐々にコーティングする流動浸漬方法等が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法はいずれも、塗着むらが発生しやすく、均一な厚さを有するフッ素樹脂層を得ることができないため、寸法精度を出すためにはフッ素樹脂層を切削する必要があった。また、これらの方では、成形サイクルが長く生産性が極めて低かった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の技術が有する上述の欠点を解決するためのものであり、電解エッティングにより10点平均表面粗さRzを10μm以上に表面処理された金属材料を予熱し、その表面に射出成形によりフッ素樹脂を被覆することを特徴とするフッ素樹脂被覆層を有する金属材料の製造方法である。

【0005】本発明は、寸法精度よく成形できる射出成形法を用いて、フッ素樹脂を密着力良く金属にコーティングすることができるよう、金属材料の表面処理方法及び成形条件を見出したことにある。

【0006】本発明における金属材料は、アルミニウムを主成分とする材料、鉄、クロム、ニッケルを含むいわゆるステンレス合金、ニッケルを主成分とする材料などが例示されるが、電解エッティングが可能な金属材料であれば、特に限定されない。これらの材料を電解エッティングするわけであるが、より深いエッティングを行うために、前処理として、還元鉄粉等を用いてサンドブラスト処理し、10点平均表面粗さRzを8μm以上に高めておくことは極めて有効である。

【0007】電解エッティング液としては、塩化ナトリウム水溶液、塩化アンモニウム水溶液等が例示される。電

気量としては、10～30クーロン/cm²が適当であり、10点平均表面粗さRzを10μm以上に高める。金属表面温度が同じであるならば、Rz 40μmの範囲までは、Rzの値が大きいほどフッ素樹脂と金属材料との密着強度が大きいという関係がある。

【0008】電解エッティングの効果は、より微細な凹凸をつけるといった効果に加えて、表面に、強固であり、かつ化学的に安定な金属酸化物を形成させる効果がある。

【0009】このように処理された表面を持つ金属材料に、射出成形法によりフッ素樹脂層を形成せしめるわけであるが、このときの金属材料の表面温度としては、金属表面の微細な凹凸に対して、溶融し流動性を持ったフッ素樹脂が浸透し、冷却後埋め込まれるような効果がみられる温度以上であることが必要である一方、金型からは容易に離型できる温度以下であることが大切である。今回の発明にあたり種々検討した結果、金属材料の表面温度はフッ素樹脂の融点より100°C以上下げるとき密着力が出ない、しかし、おおよそ30°Cまで接近させた場合は金型から離型できないことがわかった。

【0010】例えば、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（以下、ETFEと略す：融点270°C）を被覆する場合、射出温度は310°Cから340°Cの任意の温度でよいが、金属材料表面温度は、170°C以上240°C以下を保持する必要がある。

【0011】また、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（以下、PFAと略す：融点308°C）を被覆する場合、射出温度は330°Cから370°Cの任意の温度でよいが、金属材料表面温度は、208°C以上278°C以下を保持する必要がある。

【0012】本発明に用いられるフッ素樹脂の種類としては、前述のETFE、PFAに限定されず、熱可塑性を有するフッ素樹脂（特に溶融流動性を有するフッ素樹脂）すべてが適用される。また、フッ素樹脂に、炭素繊維、黒鉛、ガラス繊維、二硫化モリブデン、顔料等を配合したフッ素樹脂にも適用される。

【0013】

【実施例】

【実施例1】純度99%のアルミニウム板（10点平均凹凸深さRz = 5μm）の片面を、Rz 7～10μm、凹凸周期10～20μmにサンドブラストした。その後、アルミニウム板のサンドブラストしていない面を塩化ビニル樹脂板でマスキングし、サンドブラスト面を電解エッティング処理した。電解エッティング処理は、塩化ナトリウム3%水溶液を使用し、40°Cの温度で、電流密度4A/dm²にて行った。次いでエッティング層を水洗し、乾燥し、表面処理された金属材料を得た。この材料のRzは20～22μmであった。

【0014】この金属材料にカーボンファイバ20%入

3

り E T F E (旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270°C)による被覆を試みた。

【0015】表面処理された金属材料を乾燥炉で230°Cに予熱し、温度220°Cとなっている金属金型に素早くセットした。セット後、金属材料が220°Cとなっているのを確認した後、射出ノズル温度330°Cで射出成形により、先程の樹脂を0.5mm被覆した。

【0016】この金属材料と樹脂との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で4kgf以上あり、層間剥離ではなく樹脂破断が観察された。

【0017】【実施例2】実施例1と同様の材料を用い、サンドブラスト、電解エッティングを行いRzが10~15μmとなるように処理した。実施例1と違うのは、電流密度を2A/dm²に下げたことである。

【0018】この金属材料にカーボンファイバ20%入りE T F E (旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270°C)による被覆を試みた。

【0019】表面処理された金属材料を乾燥炉で230°Cに予熱し、温度220°Cとなっている金属金型に素早くセットした。セット後、金属材料が220°Cとなっているのを確認した後、射出ノズル温度330°Cで射出成形により、先程の樹脂を0.5mm被覆した。

【0020】この金属材料と樹脂との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で2kgfであった。

【0021】【実施例3】実施例1と同じ処理方法で、表面が電解エッティングされ、Rzが20~22μmとなっている金属材料を得た。

【0022】この金属材料にPFA(旭硝子製アフロンPFA 63Bグレード、融点308°C)による被覆を試みた。

【0023】表面処理された金属材料を乾燥炉で250°Cに予熱し、温度240°Cとなっている金属金型に素早くセットした。セット後、金属材料が240°Cとなっているのを確認した後、射出ノズル温度370°Cで射出成形により、先程の樹脂を0.5mm被覆した。

【0024】この金属材料と樹脂との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で3kgfであった。

10

4

【0025】【比較例1】純度99%のアルミニウム板(10点平均凹凸深さRz=5μm)の片面を、Rz=10~20μm、凹凸周期15~25μmにサンドブラストした。

【0026】この金属材料にカーボンファイバ20%入りE T F E (旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270°C)による被覆を試みた。

【0027】表面処理された金属材料を乾燥炉で230°Cに予熱し、温度220°Cとなっている金属金型に素早くセットした。セット後、金属材料が220°Cとなっているのを確認した後、射出ノズル温度330°Cで射出成形により、先程の樹脂を0.5mm被覆した。

【0028】この金属材料と樹脂との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で0.2kgfであった。

【0029】【比較例2】純度99%のアルミニウム板(10点平均凹凸深さRz=5μm)の片面を、Rz=7~10μm、凹凸周期10~20μmにサンドブラストした。その後、アルミニウム板のサンドブラストしていない面を塩化ビニル樹脂板でマスキングし、サンドブラスト面を電解エッティング処理した。電解エッティング処理は、塩化ナトリウム3%水溶液を使用し、40°Cの温度で、電流密度4A/dm²にて行った。次いでエッティング層を水洗し、乾燥し、表面処理された金属材料を得た。この材料のRzは20~22μmであった。

【0030】この金属材料にカーボンファイバ20%入りE T F E (旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270°C)による被覆を試みた。

【0031】表面処理された金属材料を150°Cとなっている金属金型に素早くセットした。射出ノズル温度330°Cで射出成形して先程の樹脂を0.5mm被覆した。

【0032】この金属材料と樹脂との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で0.05kgfであり、全く密着していなかった。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、寸法精度よく成形できる射出成形法を用いて、フッ素樹脂を密着力よく金属材料に被覆することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵

B29L 9:00

識別記号

府内整理番号

4F

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成11年(1999)11月24日

【公開番号】特開平5-245871

【公開日】平成5年(1993)9月24日

【年通号数】公開特許公報5-2459

【出願番号】特願平4-82796

【国際特許分類第6版】

B29C 45/14

B32B 15/08 102

// C25F 3/02

B29K 27:12

105:22

B29L 9:00

【F I】

B29C 45/14

B32B 15/08 102 B

C25F 3/02 B

【手続補正書】

【提出日】平成11年3月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】フッ素樹脂被覆層を有する金属材料の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】電解エッチングにより10点平均表面粗さ R_z を $10\mu m$ 以上に表面処理された金属材料を予熱し、予熱された表面温度がフッ素樹脂の融点以下であり、かつ該表面温度とフッ素樹脂の融点との差が $100^{\circ}C$ 以内である金属材料表面に、射出成形によりフッ素樹脂を被覆することを特徴とする、フッ素樹脂被覆層を有する金属材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、摺動性、耐薬品性、絶縁性に優れたフッ素樹脂を表面層に有する金属材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、金属表面をフッ素樹脂で被覆する方法として、凹凸をつけた金属表面にフッ素樹脂粉末を静電粉体塗装し、樹脂の融点以上の温度で焼成する方法、金属表面を予熱しておき、高温に維持した金属表面にフッ素樹脂粉末を徐々にコーティングする流動浸漬法等が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の方法はいずれも、塗着むらが発生しやすく、均一な厚さを有するフッ素樹脂層を得ることができないため、寸法精度を出すためにはフッ素樹脂層を切削する必要があった。また、これらの方では、成形サイクルが長く生産性が極めて低かった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の技術が有する上述の欠点を解決するためのものであり、電解エッチングにより10点平均表面粗さ R_z を $10\mu m$ 以上に表面処理された金属材料を予熱し、予熱された表面温度がフッ素樹脂の融点以下であり、かつ該表面温度とフッ素樹脂の融点との差が $100^{\circ}C$ 以内である金属材料表面に、射出成形によりフッ素樹脂を被覆することを特徴とする、フッ素樹脂被覆層を有する金属材料の製造方法である。なお、10点平均表面粗さ R_z の測定法はJIS-B0610に規定されている。

【0005】本発明の特徴は、寸法精度よく成形できる射出成形法を用いて、フッ素樹脂を高い密着力で金属に被覆できるように、金属材料の表面処理方法及び成形条件を見出したことにある。

【0006】本発明における金属材料としては、アルミニウムを主成分とする材料、鉄、クロム、ニッケルを含むいわゆるステンレス鋼、ニッケルを主成分とする材料などが例示されるが、電解エッチングが可能な金属材料であれば、特に限定されない。これらの材料を電解エッチングするにあたり、より深いエッチングを行うために、前処理として、還元鉄粉等を用いてサンドブラスト

処理し、10点平均表面粗さ R_z を8μm以上に高めておくことは極めて有効である。

【0007】電解エッティング液としては、塩化ナトリウム水溶液、塩化アンモニウム水溶液等が例示される。電解エッティング時の通電量10～30クーロン/cm²が、10点平均表面粗さ R_z を10μm以上に高めるのに適当である。金属表面温度が同じであるならば、 R_z 40μmの範囲までは、 R_z の値が大きいほどフッ素樹脂と金属材料との密着強度が大きいという関係がある。

【0008】電解エッティングは、より微細な凹凸をつけるといった効果に加えて、表面に、強固かつ化学的に安定な金属酸化物を形成させる効果がある。

【0009】このように処理された表面を持つ金属材料に、射出成形法によりフッ素樹脂層を形成せしめる。このときの金属材料の表面温度は、金属表面の微細な凹凸に、溶融し流動性を持ったフッ素樹脂が浸透し、冷却後、浸透したフッ素樹脂が埋め込まれる効果が得られる温度以上であることが必要である。一方、金型からは容易に離型できる温度以下であることが大切である。種々検討した結果、金属材料の表面温度をフッ素樹脂の融点との差が100℃を超えるまで下げるに密着力が出ず、差が約30℃以内に接近させた場合は金型から離型できないことがわかった。

【0010】例えば、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（以下、ETFEと略す：融点270℃）を被覆する場合、射出温度は310～340℃の任意の温度でよいが、金属材料表面温度は、170～240℃とするのがよい。

【0011】また、テトラフルオロエチレンーパーフルオロ（アルコキシエチレン）共重合体（以下、PFAと略す：融点308℃）を被覆する場合、射出温度は330～370℃の任意の温度でよいが、金属材料表面温度は、208～278℃とするのがよい。

【0012】本発明に用いられるフッ素樹脂の種類としては、前述のETFE、PFAに限定されず、熱可塑性を有するフッ素樹脂（特に溶融流動性を有するフッ素樹脂）すべてが適用される。また、炭素繊維、黒鉛、ガラス繊維、二硫化モリブデン、顔料等を配合したフッ素樹脂にも適用される。

【0013】

【実施例】【実施例1】純度99%のアルミニウム板（10点平均表面粗さ R_z =5μm）の片面を、 R_z 7～10μm、凹凸周期10～20μmにサンドブラストした。その後、アルミニウム板のサンドブラストしていない面を塩化ビニル樹脂板でマスキングし、サンドブラスト面を電解エッティング処理した。電解エッティング処理は、塩化ナトリウム3%水溶液を使用し、40℃の温度で、電流密度4A/dm²にて行った。次いでエッティング面を水洗し、乾燥し、表面処理された金属材料を得た。この金属材料の R_z は20～22μmであった。

【0014】この金属材料にカーボンファイバ20%入りETFE（旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270℃）を下記条件で被覆した。

【0015】表面処理された金属材料を乾燥炉で230℃に予熱し、温度220℃となっている金属金型に素早くセットした。セット後、金属材料が220℃となっているのを確認した後、射出ノズル温度330℃で射出成形して上記ETFEを0.5mm厚に被覆した。

【0016】この金属材料と樹脂層との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で4kgf以上あり、層間剥離ではなく樹脂層の破断が観察された。

【0017】【実施例2】実施例1と同様の金属材料を用い、サンドブラスト、電解エッティングを行い R_z が10～15μmとなるように処理した。実施例1と違うのは、電流密度を2A/dm²に下げたことである。

【0018】この金属材料にカーボンファイバ20%入りETFE（旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270℃）を下記条件で被覆した。

【0019】表面処理された金属材料を乾燥炉で230℃に予熱し、温度220℃となっている金属金型に素早くセットした。セット後、金属材料が220℃となっているのを確認した後、射出ノズル温度330℃で射出成形して上記ETFEを0.5mm厚に被覆した。

【0020】この金属材料と樹脂層との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で2kgfであった。

【0021】【実施例3】実施例1と同様の金属材料と処理方法で、表面が電解エッティングされ、 R_z が20～22μmの金属材料を得た。

【0022】この金属材料にPFA（旭硝子製アフロンPFA 63Bグレード、融点308℃）を下記条件で被覆した。

【0023】表面処理された金属材料を乾燥炉で250℃に予熱し、温度240℃となっている金属金型に素早くセットした。セット後、金属材料が240℃となっているのを確認した後、射出ノズル温度370℃で射出成形して上記PFAを0.5mm厚に被覆した。

【0024】この金属材料と樹脂層との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で3kgfであった。

【0025】【比較例1】純度99%のアルミニウム板（10点平均表面粗さ R_z =5μm）の片面を、 R_z 10～20μm、凹凸周期15～25μmにサンドブラストした。

【0026】この金属材料にカーボンファイバ20%入りETFE（旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270℃）を下記条件で被覆した。

【0027】表面処理された金属材料を乾燥炉で230℃に予熱し、温度220℃となっている金属金型に素早くセットした。セット後、金属材料が220℃となって

いるのを確認した後、射出ノズル温度330℃で射出成形して上記E T F Eを0.5mm厚に被覆した。

【0028】この金属材料と樹脂層との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で0.2kgfであった。

【0029】[比較例2] 純度99%のアルミニウム板(10点平均表面粗さ $R_z = 5 \mu m$)の片面を、 $R_z = 7 \sim 10 \mu m$ 、凹凸周期 $10 \sim 20 \mu m$ にサンドブラストした。その後、アルミニウム板のサンドブラストしていない面を塩化ビニル樹脂板でマスキングし、サンドブラスト面を電解エッティング処理した。電解エッティング処理は、塩化ナトリウム3%水溶液を使用し、40℃の温度で、電流密度 $4 A/dm^2$ にて行った。次いでエッティング面を水洗し、乾燥し、表面処理された金属材料を得た。この金属材料の R_z は $20 \sim 22 \mu m$ であった。

【0030】この金属材料にカーボンファイバ20%入りE T F E(旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270℃)を下記条件で被覆した。

【0031】表面処理された金属材料を150℃となっている金属金型に素早くセットした。射出ノズル温度330℃で射出成形して上記E T F Eを0.5mm厚に被覆した。

【0032】この金属材料層と樹脂との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で0.05kgfであり、全く密着していなかった。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、寸法精度よく成形できる射出成形法を用いて、フッ素樹脂を密着力よく金属材料に被覆することができる。

いるのを確認した後、射出ノズル温度330℃で射出成形して上記ETFEを0.5mm厚に被覆した。

【0028】この金属材料と樹脂層との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で0.2kgfであった。

【0029】[比較例2] 純度99%のアルミニウム板(10点平均表面粗さ $R_z = 5 \mu m$)の片面を、 $R_z = 7 \sim 10 \mu m$ 、凹凸周期10~20μmにサンドブラストした。その後、アルミニウム板のサンドブラストしていない面を塩化ビニル樹脂板でマスキングし、サンドブラスト面を電解エッティング処理した。電解エッティング処理は、塩化ナトリウム3%水溶液を使用し、40℃の温度で、電流密度4A/dm²にて行った。次いでエッティング面を水洗し、乾燥し、表面処理された金属材料を得た。この金属材料の R_z は20~22μmであった。

【0030】この金属材料にカーボンファイバ20%入りETFE(旭硝子製アフロンCOP 5020グレード、融点270℃)を下記条件で被覆した。

【0031】表面処理された金属材料を150℃となっている金属金型に素早くセットした。射出ノズル温度330℃で射出成形して上記ETFEを0.5mm厚に被覆した。

【0032】この金属材料層と樹脂との密着力を、180度剥離試験で調べたところ、1cm幅で0.05kgfであり、全く密着していなかった。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、寸法精度よく成形できる射出成形法を用いて、フッ素樹脂を密着力よく金属材料に被覆することができる。